This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

		Farmer 1				
				And the second s		
<u>.</u> कुली		, ^K , _₹ ,			* •	ا بري. ژهر
					in the second	
	en de la companya de La companya de la co					\$4 \$2 \$2
						3
		* ************************************				
			*			
4-1			en e			
						· .
. 7	जैन		eringer Parkerings Parkerings of the Section of the Company	en e		

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-352869

(43)Date of publication of application: 06.12.2002

(51)Int.CI.

HO1M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number: 2001-160962

(71)Applicant:

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing:

29.05.2001

(72)Inventor:

HIGUCHI KAZUO TSUKIGASE AZUSA

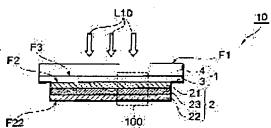
INABA TADASHI AZUMA HIROZUMI MOTOHIRO TOMOMI TOYODA TATSUO NAKAJIMA JUNJI SANO TOSHIYUKI

(54) OPTICAL ELECTRODE AND DYE SENSITIZING TYPE SOLAR BATTERY HAVING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical electrode having a superior incident light absorbing efficiency and a dye sensitizing type solar battery having a superior energy conversion efficiency.

SOLUTION: The optical electrode 10 has a semiconductor electrode 2 with a light receiving surface F2, and a transparent electrode 1 arranged on the light receiving surface F2 so that the transparent electrode is adjacent to the semiconductor electrode. The semiconductor electrode 2 comprises a plurality of layers, each of which comprises a porous film composed of oxide semiconductor particle. The dye absorption density per a unit volume of the porous film for sensitizing dye in each layer decreases from the most inner layer 21 arranged in the closest position to the transparent electrode to the most outer layer 22 arranged in the farthest position to the transparent electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

	•	
	•	
¥.		
1		and the second s
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
ě.		
Çu Çeri		
	and the second of the second o	
		and the second of the second o
	And the second s	and the second of the second o
160		
}. ¥		
100 m		and the second of the second o
a Carlo		
** - 		
3		
SE C		
8		
		The second of th
	and the second s	
Process of the second		and the second of the second o
Í		
1.4		en e
÷		
,		
į		
	· ·	

(18) 日本西本田(1b)

数 (A) 4 盐 報題 (S)

特開2002-352869 (11)特許出國公開番号

(P2002-352869A)

(43)公開日 平成14年12月6日(2002.12.6)

(##). T.L.L 6F061 ۵. H01M 14/00 H01L 31/04

> H01M 14/00 H01L 31/04

35) Int.Q.

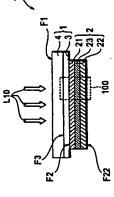
審空開収 未請求 開求項の数6 OL (全 16 頁)

000003609	朱太子仁皇四十天昭元5月 爱知保爱知郡長久平町大字長松字徳道41巻 幼の 1	110000000	アイシン領債株式会社	爱知果刘谷市朝日町 2 丁目 1 套地	在 四 和夫	爱知陈爱知郡是久年町大字县款字模道41套	地の1 株式会社豊田中央研究所内	100088155	弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)	現状国にはく
(71) 出版人 00003609		(71)出版人 00000011			(72) 完明者			(74)代理人 100088155		
(\$ \$\$2001 − 160962(P2001 − 160962)	平成13年 6 月29日 (2001. 6. 29)									
6 # 画用(12)	(22) 計職日							•		

(54) 【発明の名称】 光電極及びこれを備えた色素地感動太陽艦池

(21) [要約]

【雰囲】 優れた光電変換効率を有する光電極及び優れ たエネルギー変換効率を有する色素増密型太陽電池の提 【解決手段】 光電極10は、受光面F2を有する半導 構成される多孔質膜からなり、各層における増配色素に 送明集極に最も近い位置に配置される畿内部の第21か ら近明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の 体電優2と、受光面F2上に隣接して配置された過明電 匝1とを有する。そして、半導体電極2は複数の層から 構成されており、複数の層の各層は酸化物半導体粒子で ついての多孔質膜の単位体領当たりの色素吸着密度が、 ■22にかけて減少していることを特徴とする。



松幹部状の徳田

2

「脚水頂1] 受光面を有する半導体電極と、当該受光 **近上に関接して配置された透明電極とを有する光電極で** 前記半導体電極が色素を含む複数の層から構成されてお

前記複数の圏の各層は酸化物半導体粒子で構成される多

吸着密度が、前記透明電極に最も近い位置に配置される 股内部の層から前記過明集優に対して最も違い位置に配 前記各層における前記多孔質膜の単位体領当たりの色素 置される最外部の層にかけて減少していること、を特徴 とする光亀極。

約記最内部の層における前記色菜吸着密度と前記最外部 「謝水頂2」 前記最内部の層における色素吸着密度が1 9. 8×10-12mol/cm3であること、を特徴とす の層における的記色素吸着密度との遊か1×10-14~ x1.0-13-1 x-1.0-11mo 1 / cm3rab, 20, 5額水項1に記載の光電極。

【樹求項3】 前記各層における酸化物半導体の比衷面 で減少していること、を特徴とする湖水頃1又は2に記 食の平均値が前記級内部の層から前記載外部の層にかけ 数の光電極。

【請求項4】 前記載内部の層における前記配化物半導体 O比表面債の平均値が20~500m²/gであり、か 前記录内部の層における前記数化物半導体の比扱面積の 平均値と前記最外部の層における前記数化物半導体の比 **数面接の平均値との差が3~480m²/gであるこ**

と、を特徴とする翻求項3に記載の光亀極。

製極の前記受光面上に隣接して配置された過明電極とを と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感 【類次項5】 受光面を有する半導体電極と当該半導体 月する光亀極と、対極とを有しており、前記半導体電極 奴太陽亀池であって、 **約記光電極が請求項1~4の向れかに記載の光電極であ** 5ことを特徴とする色素増感型太陽電池。

(免股の評価な数形)

「発明の属する技術分野」本発明は、光電極及びこれを ロ これを備えた色菜増磨型太陽電池に関する。 [0001]

(0.002)

する関心の商まりとともに太陽県治の様々な関免が進め プロセスで製造できること等からその実用化が期待され 従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対 られている。その太陽電池の中でも、色素増密型太陽電 もは使用する材料が安価であること、比較的シンブルな

本電極に含有される増癌色素の吸収係数が小さいことか ii 【0003】従来の色素増密型太陽電池おいては、半導

ても当該半導体電極内において十分に吸収されずに透過 5、 赤外~近赤外の波及領域の光は半導体電極に入射し してしまい、光粗変換反応の進行に寄与していなかっ

のエネルギー変換効率を向上させるための様々な検討が 向けて、光電極における光電変換効率を向上させ、電池 [0004]そのため、色素増感型太陽電池の実用化に 下記式 (1) 中、Polt入射光強度(mWcm⁻²)、Voc **行われている。なお、色菜増感型太陽電池のエネルギ-**変換効率ヵ(%)は、下記式(1)で扱される。また、 は開放電圧[V]、I_{sc}は短格電流密度[mAcm⁻²]、 F.F.は曲線因子 (FillFactor) を示す。

[0005] 上記の検討としては、例えば、特関平10 -255863号公银には、平均粒径が例えば80nm 以下である小さな半導体粒子を構成材料とする半導体電 平均粒径が例えば200~500nmである大きな半導 させることにより、その吸収効率を向上させることを超 体粒子を構成材料とする爛(光反射粒子周)を設けて光 電極を開成し、当該半導体電極に入射する入射光を散乱 函(光吸収粒子周)の電解質治液に接する回の固上に、 $\eta = 100 \times (V_{0c} \times I_{sc} \times F.F.) / P_0 \cdots (1)$ 因した色素増感型太陽電池が投来されている。 [0006]また、特開2000-106222号公報 には、半導体電極内に粒径の大きな半導体粒子(平均粒 (平均粒径;10mm以下) とを混在させて当該半導体 発極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸 収効事を向上させることを意図した色茶増感型太陽電池 径;10~300nm)と、粒径の小さな半導体粒子 が挺案されている。

島池のいずれであっても、光電極を構成する半導体電極 において十分な人気光の吸収効率が得られておらず、低 [毎明が解決しようとする課題] しかしなから、本免明 極を備えた色素増密型太陽電池及び特開2000-10 省らは、上記の特開平10-255863号公報の光電 6 2 2 2 号公俶に記載の光電極を備えた色素増船型太陽 他として十分なエネルギー変換効率を得ることができず 木だ不十分であるということを見出した。 [0007]

[0008]すなわち、上記の二つの公報に記載の色茶 増船型太陽電池は、いずれにおいても大きな半導体結晶 粒子による光散乱の結果、大きな半導体粒子がない場合 川用率は増加するが、あくまで散乱現象を利用している い比人と中等体無極内を通過する光路及は長くなり光の ため、一部はどうしても半導体無極を通過してしまうと

型太陽電池のように、半導体電極に球形の大きな半導体 位子が很入されていると、半導体電極において吸収され ずに透過してしまう入射光の割合が大きくなり、その格 0000]特に、上記の二つの公報に記載の色素増配 果、半導体電極内での光の閉じ込め効果が小さくなり、

入射光吸収効率が小さくなっていた。また、大きな半導 体結晶粒子が多くなると、色素が吸着する半導体表面の |桜芸面掛が減って光吸収率が減少してしまい、かえって エネルギー変換効率が低下してしまうという問題もあっ

【0010】更に、上記の二つの公報に記載の色素増感 因難であり、また時間がかかっていた。更に、半導体鬼 型太陽電池はいずれにおいても半導体電極中に形成され る細孔の大きさか小さく、増配色素を半導体電極中に吸 着させる際に該電極内部にまで十分に吸着させることが 値中に形成される細孔の大きさか小さいため、電池の角 電中において反応物質の効率のよい供給を行なうことか 困難であり、反応物質の拡散律選に基づく抵抗成分(過 亀圧成分) か大きくなり、光電変換効率か低下してしま うという問題があった。

発生を十分に防止できていなかった。大きな漏れ亀流の 【0011】また、従来の色素増密型太陽電池は、光電 極を構成する半導体電極において、発電中の漏れ電流の 発生は式(1)中の電池の開放電圧Vocの大きな低下を 高いエネルギー変換効率を有する電池を構成することが 招くので、漏れ亀流の発生を十分に抑制できなければ、 できなくなる。

【0012】本発明は、上記従来技術の有する課題に監 みてなされたものであり、優れた光電変換効率を有する 光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感 型太陽電池を提供することを目的とする。 [0013]

半導体電極を少なくとも複数の層からなる構成とし、各 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的 を違成すべく鋭蔑研究を置ねた結果、光電極を構成する **書における色茶吸着密度を、透明電極に最も近い位置に** 配置される層から透明電極に対して最も遠い位置に配置 される層にかけて減少させること、及び/又は、各層に おける酸化物半導体の比表面積を透明電極に最も近い位 置に配置される層から透明電極に対して最も遠い位置に 配置される層にかけて減少させることにより、光亀変換 反応を効率よく進行させることが可能な電極構造を構築 できることを見出し、本発明に到達した。

体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極 【0014】すなわち、本発明は、受光面を有する半導 とを有する光電極であって、半導体電極が色素を含む技 数の層から構成されており、複数の層の各層は酸化物半 導体粒子で構成される多孔質膜からなり、各層における 対して最も違い位置に配置される最外部の層にかけて減 多孔質膜の単位体債当たりの色素吸着密度が、透明電極 に最も近い位置に配置される最内部の層から透明電極に 少していること、を特徴とする光電極を提供する。

僚することになる固(以下、表面という)にかけた半等 🛭 [0015] 本発明の光電極は、半導体電極中の色素吸 習密度が半導体電極の受光面から半導体電極の電解質に

体の厚み方向に沿って徐々に減少させた構造を有してい るので、半導体電極内でも透明電極に近い領域において 半導体電極内において、光電変換反応により生成し酸化 **か半導体中を透明電極に向けて移動する電子の損失量を** 幼本よく低減することができる。すなわち、電子の伝導 抵抗成分を低減することができるとともに、酸化物半導 区応し1-を生成する反応の発生(爛れ駕流の発生)の 頻度を低減させることができる。これにより、優れた光 優先的に光電変換反応を行うことができる。そのため、 体粒子の製面において電子が1,1 (実質的には12) 電変換効率を得ることができる。

[0016] ここで、本発明において、「各層における 色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される 最内部の層から透明電極に対して最も遠い位置に配置さ に位置する最内部の層の色素吸着密度が他蛸に位置する れる最外部の層にかけて減少している」状態とは、一端 最外部の層の色素吸着密度よりも最終的に小さくなって おり、複数の層を全体としてみた場合に各層の色素吸着 密度が最内部の層から最外部の層にかけて概略的に減少 している状態を示す。

【0017】例えば、最内部の関から最外部の層にかけ て色素吸着密度が単調に減少している状態であってもよ い。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配 置される層のうち、一部の隣り合う層岡士の色素吸着密 度が同じ値をとる状态であってもよい。更に、最内部の **閣と最外部の層との間に配置される欄のうち、一部の牌** り合う層同士の色素吸着密度を比較した場合、最外部の 位置する層の色葉吸着密度よりも大きい場合があっても 層の側に位置する層の色菜吸着密度が最内部の圏の側に よい。ただし、半導体電極における光電変換反応をより 幼本よく進行させる観点から、最内部の周から最外部の は、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のう ち、一部の隣り合う層同士の色菜吸着密度が同じ値をと 層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態、 る状態が好ましい。

[0018]また、本発明の光電極においては、最内部 の層における色茶吸着密度が1×10-13~1×10-11 と、が好ましい。これにより、半導体電極内における光 吸着密度と最外部の層における色茶吸着密度との差が! mol/cmjであり、かつ、最内部の層における色素 ×10-14~9. 9×10-12mol/cm3tb2

度との差か1×10-14mol/cm3未満であると、透 【0019】ここで、最内部の層における色素吸着密度 か1×10-13mol/cm3米資であると、魏隆内の増 密色茶量が減少するおそれがある。一方、最内部の層に Bitる色菜吸着密度が1×10-11mol/cm3を超え ると、入射光は吸収されるものの有効に電子注入される における色素吸着密度と最外部の層における色素吸着密 増脱色素量が減少するおそれがある。また、最内部の層 **程変換効率をより精密に向上させることができる。**

明亀極に近い半導体電極の領域において電子注入する増 整色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがあ 5。一方、この豊か9.9×10⁻¹²mol/cm³を超 えると、電極中の全増船色素量が減少するおそれがあ

また、最内部の層における色葉吸着密度と最外部の層に 19 [0020]そしで、上記と阿様の観点から、最内部の 国における色素吸着密度は2×10-13~5×10-12m o 1/cm 3 であることがより好ましく、 4×10^{-13} 〜 0-12mol/cmjであることがより好ましく、1×1 0-13~1. 9×10-15mol/cm3であることが更 2×10^{-12} mo $1 / cm^3$ であることが更に好ましい。 おける色素吸着密度との差は5×10-14~4.9×1

【0021】更に、本発明の光電極においては、各層に おける酸化物半導体の比表面積の平均値が最内部の層か ら最外部の層にかけて減少していることが好ましい。各 層における酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条 件を満たすように関節することは、各層における色素吸 着密度を最内部の層から最外部の層にかけて減少させる ための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内 の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を 行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域に おいて滑れ電流の発生をより確実に低減することかでき [0022] ここで、本発明において、「各層における おける色茶吸着密度の場合と同様に、一端に位置する最 外部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値か他端に位 酸化物半導体の比表面積の平均値が最内部の層から最外 節の層にかけて減少している」状態とは、前述の各層に 置する最内部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値よ みた場合に各層の数化物半導体の比表面積の平均値が最 りも最終的に小さぐなっており、複数の層を全体として 内部の層から最外部の層にかけて概略的に減少している 状怎を示す。

に減少している状態、又は、最内部の層と最外部の層と 11 一部の隣り合う層同士の数化物半導体の比装面積の平均 [0023]この場合にも、例えば、最内部の闇から最 外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値か単 値が同じ値をとる状物であってもよい。更に、最内部の り合う層同士の酸化物半導体の比衷面積の平均値を比較 層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の時 した場合、最外部の層の側に位置する層の数化物半導体 の比表面機の平均値が最内部の層の側に位置する層の数 異に減少している状態であってもよい。また、例えば、 最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、 化物半導体の比表面棋の平均値よりも大きい場合があっ より効率よく進行させる観点から、最内部の層から最外 節の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値か単調 てもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応を

の間に配置される層のうち、一部の隣り合う層向士の散 化物半導体の比表面積の平均値が同じ値をとる状態が好

£

【0024】また、この場合、最内部の層における酸化 あり、かつ、最内部の層における酸化物半導体の比表面 慎の平均値と最外部の層における酸化物半導体の比表面 ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効 物半導体の比表面積の平均値が $20\sim500$ m $^2/g$ で 横の平均値との差か3~480m²/gであることが好 **奉をより精密に向上させることができる。**

[0025] ここで、最内部の層における酸化物半導体 の比表面様の平均値が20m2/8末満であると、電極 内の増懸色茶量が減少するおそれがある。一方、最内部 の層における酸化物半導体の比表面街の平均値か500 た、最内部の層における酸化物半導体の比表面街の平均 値と最外部の層における酸化物半導体の比表面貨の平均 導体電極の領域において電子注入する増感色素量か減少 するため渑池特性が低下するおそれがある。一方、この ${
m m}^2/$ 8を超えると入射光は吸収されるものの有効に電 値との差が $3\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 未満であると、透明電極に近い半 **豊か480m²/gを超えると、電極中の全増感色茶量** 子注入される増密色茶量が減少するおそれがある。、ま が減少するとなるおそれがある。

[0026]そして、上記と同様の観点から、最外部の $50m^2/$ Bであることがより好ましく $20\sim100m^2$ / Bであることが更に好ましい。また、最外部の層にお ける醛化物半導体の比表面街の平均値と最内部の層にお 層における酸化物半導体の比表面債の平均値は10~2 ける酸化物半導体の比表面接の平均値との差は5~24 $0\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}\,$ rbscrutifflu $< 1\,0\,$ であることが更に好ましい。

【0027】なお、本発明の光電極において、半導体電 ように調節する方法としては、各層における酸化物半導 体の比表面積の平均値をそれぞれ上記の条件を満たすよ うに関節することの他に、各層の空隙率を調節して空隙 **车を透明電極に最も近い最内部の層から最も遠い最外部** の層にかけて大きくしていく方法と、各層ごとの細孔径 分布の最大値又は細孔径分布の平均値を色素吸着密度の 極を構成する各層の色素吸着密度を前述の条件を満たす 条件を満たすように関節する方法とかある。

[0028]また、本発明は、受光面を有する半導体電 極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透 明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導 体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色柔増 **重であることを特徴とする色素増感型太陽電池を提供す** こより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型 密型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電 5。このように、前述した本発明の光電極を用いること 太陽電池を構成することができる。

[0029]

4# 6H 2002-352869(P2002-352869A)

[発明の実施の形態] 以下、図面を参開しなから本発明 いて詳細に説明する。なお、以下の説明では、周一また の光気極及び色素増磨型太阳気油の好道な実施形態につ は相当部分には周一符号を付し、立復する説明は省略す

[0030]図1は、本発明の光紅極の好点な一実施形 5を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示し た領域100の部分の換式拡大断面図である。更に、図 3は、図1に示した光업極を備えた色菜増密型太陽電池 を示す投式断面図である。

[0031] 図1に示す光は極10は、主として、受光 面F2を有する半均体は極2と、当該半均体に極2の受 光面F2上に隣接して配配された通明電極1とから構成 されている。また、図3に示す色素増密型太阳気油20 いる。そして、半均体均極2は、受光面F2と反対側の 形成される関隊に充填された電路質臣とから構成されて と、スペーサーSにより光気函10と対函CEとの間に は、主として、図1に示した光虹値10と、対極CE **真面F22において為解質Eと複独している。**

[0032]この色葉均感型太阳石油20は、辺明岩極 1を迅汹して半芍体口径2に開射される光110によっ 半勾体包匝2内において発生した君子は、进明塩極1に て半導体업極2内において包子を発生させる。そして、 以められて外部に取り出される。

符に用いられる辺明红極を用いればよい。例えば、フッ [0033] 出明灯値1の構成は特に限定されるもので はなく、過常の色素増感型太陽宮池に搭伐される過明電 は、ガラス基板等の遊明基板4の半等体配極2の側に光 を知過させるためのいわゆる辺明勾വ限3をコートした 路成を有する。この辺明均包度3としては、液晶パネル 2n0:A1コートガラス等が挙げられる。また、メッ シュ状、ストライプ状など光が迅辺できる構造にした金 **日の悩をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよ** 報ドープSn02コートガラス、ITOコートガラス、 極を使用できる。例えば、図1及び図3の斑明電極1

を防止したもの、すりガラス状の半斑明のガラス基板な 【0034】 斑明基板4としては、 液晶パネル等に用い られる辺明基板を用いてよい。 具体的には辺明なガラス **基板、ガラス基板要面を迢当に荒らすなどして光の反射** なお、光を迅汹するものであれば材質はガラスでなくて と光を迅込するものが迅明基板材料として挙げられる。 もよく、迅明プラスチック板、迅明プラスチック膜、 数物送用類面体などでもよい。

21と、斑明钨極1に対して最も遠い位留に配置される [0035] 図1及び図2に示すように、半等体質圏2 は、数化物半均体粒子で構成される多孔質膜からなる3 は、送明電極1に最も近い位置に配置される最内部の層 つの口から併成されている。すなわち、半均体は短2

[0036] そして、3つの囚のそれぞれにおける色素 吸却密度を比較すると、各層ごとの色素吸着密度は吸内 この光気極10においては、上記の構造を有する半導体 **51極2を備えることにより、当該半導体電極2内におけ** 部の囚21から以外部の囚22にかけて減少している。 の間に配立される内部周23とから構成されている。 3.光虹変換効率の向上が図られている。

【0037】ここで、3つの囚のそれぞれの構造が上記 の色素吸む密度の条件に従って形成されている場合、最 れており、以内邸の口21における色素吸む密度と最外 内部の凸21における色茶吸む密度は好ましくは1×1 部の囚22における色素吸む密度との差は好ましくは1 0-13~1×10-11mo1/cm3となるように関節さ x10-14~8. 9x10-12mol/cm3となるよう に国節されている。

すように四節する方法の一つとしては、各層における酸 **化物半均体の比扱面倒の平均値を前述のように瞬節する** 【0038】各月ごと色衆吸窃密度を上記の条件を満た 5张好的 5。 【0039】ここで、3つの口のそれそれの色菜吸着密 度が各層の配化物半等体の比表面的の平均菌の条件に従 って形成されている場合、夏内郎の周21における酸化 **効半等体の比表面倒の平均値は好ましくは20~500** における殴化物半均体の比表面接の平均値と位外部の周 2 2における酸化物半均体の比表面段の平均値との差は m²/Bとなるように関節されており、及内部の囚21 Fましくは3~4 B O m²/Bとなるように関節されて

こで、各口を構成する取化物半均体粒子の平均粒径を開 **留する切合、各口ごとの取化物半均体粒子の平均粒径を** 母内部の口21から以外部の口22にかけて増加させる [0040] そして、各口における配化物半均体の比数 面段の平均固を関節する方法としては、各別を構成する 致化物半均体粒子の平均粒径を開節する方法がある。こ ことにより囚御するようにする。 [0041] そして、この場合には、最外部の亙22に Bける酸化物半均体粒子P3の平均粒径は50~500 とかより好ましい。また、豆外部の口22における酸化 物半均体粒子P3の平均粒径と最内部の图21における 敢化物半等体粒子P1の平均粒径との登は20~300 nmであることが好ましく、25~250nmであるこ nmであることが好ましく、70~400nmであるこ とかより好ましい。

均粒径か50nm未滑であると、入射光は吸収されるも のの有効に口子注入される塩磨色菜凸が減少するおそれ かある。一方、口外部の口における殴化物半等体粒子の 平均粒径が500nmを組えると、気極内の増感色素量 **が成少するとなるおそれがある。また、母外部の層にお** ける酸化物半等体粒子の平均粒径と最内部の層における [0042] 位外部の口における取化物半均体粒子の平 Q外部の囚22と、Q内部の囚21とQ外部の囚22と m

致化物半均体粒子の平均粒径との差が10nm未清であ **ると、斑明電極に近い半導体電極の領域において電子注** 入する増級色素母が減少するため塩池特性が低下すると なるおそれがある。一方、この豊か400mを超える と、電極中の全増船色素且が減少するおそれがある。

[0043]そして、図2は、半導体は極2の各凸を構 成する酸化物半均体粒子(P1及びP3)の粒径を倒御 することにより、各周の色素吸着密度を上記の条件を消 たすように函節した場合の一例を示している。

【0044】以下、この場合について説明する。図2に 示す半導体電極2の最内部の囚21は、主として、平均 として、股化物半均体粒子P1と、この酸化物半均体粒 位径の小さな配化物半均体粒子P1とこの配化物半均体 **たている。また、内部周23及び扱外部の周22は、主** と、これら酸化物半均体粒子PI及び酸化物半均体粒子 粒子 P 1の表面に吸むされた増盛色業 P 2 とから構成さ P 3の表面に吸着された増密色業P 2 とから構成されて 子P1よりも平均粒径の大きな酸化物半均体粒子P3

【0045】ここで、酸化物半均体粒子P1の平均粒径 は好ましくは5~100nmとなるように関節されてい 粒子P3の配合割合は、内部囚23における数化物半導 体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との合旦に対する酸 化物半導体粒子P 3の配合額合よりも大きくなるように る。また、散化物半均体粒子P3の平均粒径は好ましく そして、母外部の厄22における酸化物半導体粒子P1 と酸化物学等体粒子P3との合且に対する酸化物半等体 は100mmよりも大きくなるように関節されている。 超節されている。

[0046] その結果、各口ごとの酸化物半等体粒子の 合には、母内部の周21には、数化物半等体粒子P3は 平均粒径は夏内部の周21から夏外部の厄22にかけて 増加することになる。そして、更にその結果、各囚ごと の色素吸む密度は最内部の口21から最外部の口22に かけて減少することになる。なお、この光灯値10の塩 **奥質的に含有されていない。**

体粒子P 3 は特に限定されるものではなく、公知の敵化 [0047] 上記数化物半等体粒子P1及び酸化物半等 物半均体等を使用することができる。酸化物半均体とし In203, WOJ, ZrO2, La203, Ta205, Sr ては、例えば、Ti02, ZnO, SnO2, Nb205, T103, BaT103等を用いることができる。

U第二の半均体型 6 に合有させる増密色素 P 2 は特に限 る。金属鎧体としては銅フタロシアニン、チタニルフタ はその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及 【0048】また、半芍体は極2の第一の半芍体口5及 定されるものではなく、可視光質域および/または赤外 光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増胎色素P 2としては、金冨雄体や有数色素等を用いることができ ロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまた

タロシアニン系色素,キサンテン系色素,トリフェニル **び単鉛の盤体(皮えばシスージシアネートーピス(2、** テニウム (ΙΙ)) 等か挙げられる。有限色景として は,メタルフリーフタロシアニン,シアニン系色深, メタン系色素等を用いることができる。

半時体電極の耳みか3 4m未満となると、色柔吸名量が 少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくな る。一方、半均体電極の厚みか50μmを超えると、電 【0049】また、半時体配極2のPみは、3~50μ mであることが好ましく、5~30μmであることがよ 気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失 **且が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、光** もよく、透明電極1と同様の透明等電膜3上にPt等の 向けて配置させるものであってもよい。また、近明知恆 り好ましく、6~18μmであることが更に好ましい。 励起されて半導体への電子注入を果した彼の色茶に対す [0050]また、対極CEは、特に限定されるもので はなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル年に過 ば、前述の近明電極1と同じ情成を有するものであって 金属溶膜電極を形成し、金属溶膜電極を電解質医の側に 1の透明等電膜3に白金を少量付着させたものであって もよく、白金などの金瓦塔展、炭茶などの導電性膜など る1-からの電子注入によって13-の対極への協出が阻 **割され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。 常用いられている対極と同じものを用いてよい。例え** であってもよい。

への紅子注入を果した後の色素を遠元するための飲化道 [0051] 更に、紅好質医の組成も光励起され半導体 の数化母元極を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく 我のアンモニウム協あるいはヨウ化リチウムとヨウ茶を 混合したものなどを用いることができる。その他、Br クス気解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレ ンカーボネートなどの電気化学的に不活性な治媒(およ 【0052】また、スペーサーSの構成材料は特に限定 されるものではなく、例えば、シリカピーズ等を用いる 用いられる。月体的には、1-/13-系の包留質はヨウ 元包を含んでいれば特に限定されないが、1-/13-等 -/Brg-K、キノン/ハイドロキノンボなどのフドッ **びこれらの混合治煤)に治かしたものも使用できる。**

[0053]次に、図1に示した光電極10及び図3に **示した色素増密型太陽電池20の製造方法の一例につい** ことができる。 て数明する。

等の過程等気膜3をスプレーコートする等の公知の方法 [0054]先ず、迅明電極1を製造する場合は、ガラ ス基板等の基板4上に先に述べたフッ霖ドープSn02 を用いて形成することができる。

[0055]次に、进明電極1の进明時電限3上に半時 体電極2の各層を形成する方法としては、例えば、以下

9

の方法がある。すなわち、先ず、敵化チタン等の半導体 粒子 P 1 を分散させた最内部の層 2 1を形成するための または両者の混合溶媒など酸化物半導体粒子P1を分散 できるものなら特に限定されない。また、分散液中には 必要に応じて牙面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。 **分散液を胸製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、** 次に、分散液を透明電極1の透明導電膜3上に盛布し、 次いで乾燥する。このときの塗布方法としてはパーコー ター法、印刷法などを用いることかできる。

【0056】そして、乾燥した後、空気中、不活性ガス 或いは弱系中で加熱、焼成して半導体電腦2の最内部の 屋21(多孔質半導体膜)を形成する。このときの焼成 過度は常圧では300~800℃が好ましい。 焼成温度 着、基板への付着力が弱くなり十分な強度かでなくなる おそれがある。焼成過度が800℃を組えると酸化物半 専体粒子 P 1 間の固着が進み、半導体電極 2(多孔質半 か300℃未済であると酸化物半導体粒子P1間の固 単体膜)の表面債が小さくなるおそれがある。

[0057] また、半導体扮末を透明電極1の透明導電 **関3上に加圧圧着することで焼成過度を低下させたり、** 焼成工程を省略することもできる。

[0058]次に、最内部の層21上に内部層23を形 成する場合には、例えば、上紀の最内部の暦21を形成 するための分散液に、所定量の酸化物半導体粒子P3を 上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内 部層23を形成することができる。更に、内部層23上 に最外部の層22を形成する場合にも、例えば、上記の 最内部の周21を形成するための分散液に、所定量の酸 化物半導体粒子 P.3 を更に添加させた組成を有する分散 液を開製する以外は、上近した最内部の層21を形成す る方法と同僚にして内部層23上に最外部の層22を形 **更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、** 成することかできる。

[0059]次に、半導体電極2中に漫雑法等の公知の 方法により増磨色業P2を含有させる。増磨色業P2は 半導体電価2に付着(化学収書、物理吸者または堆積な させるなどして増懸色素の吸着、堆積を促進することが ど)させることにより合有させる。この付着方法は、例 えば色菜を含む溶液中に半導体電極2を浸渍するなどの 方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し遠流 できる。なお、このとき、色茶の他に必要に応じて、鍛 等の金属やアルミナ等の金属酸化物を半導体電極2中に **含有させてもよい。各層を形成し増感色素を吸着させる** 工程を色茶浴液の遺度や溶媒を変える等して繰り返すこ とで電極の各層の色茶吸着密度を調節することもでき

【0060】なお、半導体電極2内に含まれる光電変換 それぞれの形成時毎、取いは、各層全てを形成した時な 反応を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、各層 どに公知の方法により適宜施してもよい。

体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法があ [0061]また、透明電極1の透明導電膜3上に半導 等の半導体を膜状に蒸着させる方法を用いてもよい。透 明導電膜3上に半導体を膜状に蒸着させる方法としては 公知の方法を用いることかできる。例えば、囃子ピーム 茶書、抵抗加熱茶者、スパッタ茶着、クラスタイオンビ 一ム茶者等の物理茶着法を用いてもよく、酸素等の反応 性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明導電膜 3上に堆積させる反応蒸漕法を用いてもよい。更に、反 る。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上にT102 応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸替法を 用いることもでぎる。

は、公知の方法により対極CEを作製し、これと光確極 内部に電解質をを充填し、色素増密型太陽電池20を完 10と、スペーサーSを図1に示すように組み上げて、 [0062]このようにして光電磁10を作製した後 成合社名。 【0063】以上、本発明の好適な実施形態について説 明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものでは ない。

ごとの色素吸着密度を最内部の層21から最外部の層2 2 にかけて減少させる方法として各層ごとの酸化物半導 体粒子の平均粒径を最内部の層21から最外部の層22 にかけて増加させることにより調節する方法を採用した 場合について説明したが、本発明において、各層ごとの 色素吸着密度を最内部の層21から最外部の層22にか 【0064】例えば、上記の実施形態においては、各層 けて減少させる具体的な方法は特に限定されない。

[0065] 例えば、半導体電極の複数の層の各層に平 均粒径の異なる1種類の酸化物半導体粒子を含有させる 層毎にそれぞれ平均粒侄の異なる少なくとも2種の酸化 ことにより網節してもよく、半導体電極の複数の層の各 半導体電極の複数の層の少なくとも1つの層に平均粒隆 の異なる少なくとも2種の数化物半導体粒子を含有させ 物半導体粒子を含有させることにより関節してもよく、 ることにより関節してもよい。

半等体電極2の最内部の層2.1にも酸化物半導体粒子P と酸化物半導体粒子P3との合量に対する酸化物半導体 粒子P3の配合割合が、橙内部の層21から最外部の層 [0066] 具体的には、例えば、図4に示すように、 3か合まれており、各層における酸化物半導体粒子P) 22にかけて増加している構成でもよい。

[0067]また、例えば、図6に示すように、半導体 **【短2の最外部の層22を構成する半導体材料か1種類** の酸化物半導体粒子P3のみであり、最内部の層21を 構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P1の みであり、内部層23を構成する半導体材料か2種類の **敵化物半導体粒子P1及びP3であってもよい。**

[0068] 更に、例えば、図6に示すように、半導体 **発極2の最内部の層21を構成する半導体材料が1種類**

の酸化物半導体粒子 P 1のみであり、内部層 2 3を構成 する半導体材料が1種類の散化物半導体粒子P3のみで あり、最外部の層22を構成する半導体材料が酸化物半 **導体粒子P3よりも大きな平均粒径を有する1種類の散** 化物半導体粒子P.4のみである構成でもよい。

[0069] また、例えば、図7に示すように、半導体 体粒子P1に吸着させる増密色素の吸着量を、最内部の **駐極2の最内部の層21、内部層23及び最外部の層2** 2をそれぞれ構成する半導体材料が1種類の酸化物半導 体粒子P1であり、各層をそれぞれ構成する酸化物半導 閏21から最外部の層32にかけて減少させるように関 節した構成でもよい。

仏物半導体粒子 P.3 よりも大きな平均粒径を有する 1種 👊 [0070] 更に、例えば、図8に示すように、半導体 電極2の最内部の暦21及び内部層23を構成する半導 最内部の層21と内部層23とにおいて、酸化物半導体 位子P1及びP3の合量に対する酸化物半導体粒子P3 の配合割合が最内部の層21から内部層23にかけて増 加しており、最外部の層22を構成する半導体材料が酸 体材料が2種類の酸化物半導体粒子P1とP3であり、 頃の数化物半導体粒子P4のみである構成でもよい。

外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22との 🕦 [0071] 例えば、上記の実施形態においては、3層 える色素増密型太陽電池について説明したが、本発明の 光電極及び色素増感型太陽電池はこれに限定されるもの の構造を有する半導体電極を備えた光電極及びこれを備 ではない。例えば、本発明の光電極は、図りに示す光電 堕2を備える構成を有していてもよい。例えば、図7に 恆14のように、4層以上の層から構成された半導体電 示す光電極14の半導体電極2は、最内部の層21と最 間に配置される内部層23及び24とから構成されてい る。そして、この場合、半導体電極2の4つの層のそれ それにおける色素吸着密度が最内部の層21から最外部 た、2周の構造を有する半導体電極(因示せず)を備え の層22にかけて減少するように関節されている。ま る構成を有していてもよい。

[0072]また、上記の実施形態においては、半導体 を用いる場合について説明したが、本発明において、半 各層を構成する酸化物半導体粒子の粒径を調節する方法 導体電極の各層ごと色茶吸着密度調節する方法は特に限 **戦極の各層ごとの色素吸着密度を瞬節する方法として、** 定されるものではない。

[0073] 半導体電極の各層ごと色素吸着密度関節す 大値又は細孔径分布の平均値を関節する方法と、各層の 5.方法の他の方法としては、各層ことの細孔径分布の最 空隙率を網節する方法とかある。

分布の平均値を関節する場合、各層ごとの細孔径分布の 【0074】先ず、各層ごとの細孔径分布の最大値又は 【0075】各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径 細孔径分布の平均値を調節する方法について説明する。

最大値のそれぞれにおける細孔径分布の最大値又は細孔 径分布の平均値を比較すると、各層ごとの細孔径分布の 最大値又は細孔径分布の平均値は最内部の欄21から最

【0076】そして、最外部の層22における細孔径分 布の最大値は好ましくは10~1000mmとなるよう 外部の層22にかけて増加させるように調節する。

と最内部の層21における細孔径分布の最大値との差は 好ましくは3~990mmとなるように関節する。或い に関節し、最外部の周22における細孔径分布の最大値 は、最外部の層22における細孔径分布の平均値は好ま し、最外部の層における細孔径分布の平均値と最内部の 幅21における細孔径分布の平均値との差は好ましくは しくは 1 0~5 0 0 nmとなるように胸節するように 3~4 9 0 nmとなるように胸節するようにする。

【0077】最外部の層22における細孔径分布の最大 位体積当たりの比表面積が増加し入射光は吸収されるも 値が10nm未満であると、最外部の層22における単 のの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれ かある。一方、最外部の層21における細孔径分布の最 大値が1000mmを超えると、最外部の層21におけ る単位体積当たりの比表面積が減少し電極内の増懸色素 量が減少するおそれがある。また、最外部の層22にお ける細孔径分布の最大値と最内部の層22における細孔 径分布の最大値との登か3mm末満であると、透明電極 方、この差か990nmを超えると、電極中の金増怒色 に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素 量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。 素量が減少するおそれがある。

【0078】そして、上記と同様の観点から、最外部の 層22における細孔径分布の最大値は10~500nm であることがより好ましく12~300mmであること が更に好ましい。また、最外部の層22における組孔侄 分布の最大値と最内部の層21における細孔篷分布の最 大値との差は3~500mmであることがより好ましく 5~300nmであることが更に好ましい。

[0079].一方、前述の各層における細孔径分布の最 大値の場合と同様の観点から、最外部の層22における 最外部の層22における細孔径分布の平均値と最内部の 層21における組孔径分布の平均値との差が3~490 nmであることが好ましい。これにより、半導体電極内 における光電変換効率をより精密に向上させることがで きる。そして、この場合にも、最外部の層22における 梱孔径分布の平均値が10~500nmであり、かつ、 網孔径分布の平均値は 1.2 ~ 3.0 0 n m であることかよ り好ましく 1 2~2 0 0 nmであることが更に好まし

い。また、最外部の層22における細孔径分布の平均値 3~300mmであることがより好ましく5~200m と最内部の層21における細孔径分布の平均値との差は mであることが更に好ましい。

[0080]なお、半導体電極の各層の細孔径分布の最

=

等の計算法により求めることができる。また、水銀圧入 🛚 大自成いは細孔径分布の平均値を求めるための細孔径分 すなわち、各口を構成する多孔質膜と周磁の多孔質材料 吸口等遺稿を得る。相孔径分布曲線は、この吸む等遺類 を用い、Cranston-Inklayは、Dollfnore-Bealは、BJBは を徴体窒素過度(-196℃)に冷却して窒素ガスを導 毎田協は、次に強くる方弦により決めるにとかれまる。 各平的圧に対する窒素ガスの吸む日をプロットし、 め、次いで、場入する国策ガスの圧力を徐々に増加さ **入し、定容日法あるいは日日法によりその吸名日を求** こより細孔分布曲線を求めることもできる。

[0081]次に、各口の空隙卒を照節する方法につい て説明する。この方法は、半均体気極の各別作以する際 囚も近い囚内部の囚から囚も遠い囚外部の囚にかけて大 こ、各口を形成するための配化物半均体粒子を含むスラ リー又はペースト図化物半等体粒子以外の物質を所定点 混入しておき、これを囚終的に除去することにより創述 即)を形成する方法であり、各口の空隙卒を进明钨極に の各口における色素吸名密度の条件を潜たす細孔(空 きくしていく方法である。

しておき、これを酔処型により除去する方法がある。こ の切合、熱処型により除去することができる物質の添加 口を四節することにより、半均体段極の各口ごとの細孔 して各局の数化物半等体現を形成するための酸化物半等 体粒子を含むスラリー又はペーストを過明気極等に盤布 (例えば、ポリエチレングリコール等の有機物) を添加 より具体的には、例えば、半均体電極を作毀する方法と 又は印刷し、その後、乾燥させて更に熱処理する方法を 用いる場合に、スラリー又はペースト中に、熱処理によ [0082] このような細孔を形成する方法としては、 り酸化反応符を進行させて除去することかできる物質 侄分布を慰御することができる。

トリウムなどの均類を上述のスラリー又はペーストに添 🛚 [0083]また、他の梅孔を形成する方法として、上 加しておき、筋処型後に水で均類を溶出させる方法があ より溶出できる徴粒子を所定凸端加しておき、熱処型後 り除去することができる物質のかわりに触処型では除去 てきない物質を上述のスラリー又はペーストに所定日必 加しておき、熱処型した後の半等体紅極から除去する方 体幻極の作製方法を用いる場合に、数やアルカリなどに 述の半均体口極の作型方法を用いる場合に、熱処理によ 法もある。具体的には、例えば、법化カリウム、塩化ナ に放微粒子を除去する方法もある。

の除去方法としては、例えば、殷化剤を含む溶液で酸化 18 の一部を治路等によって除去する方法もある。この場合 【0084】また、他の細孔を形成する方法として、半 **る度ごとに、半均体に極の各口を構成する酸化物半均体 以体に極を作扱した後或いは半等体質極の各口を作毀す**

を含む溶液を用いるかわりに、半芍体紅極の各口を構成 する数化物半均体の一部を溶液中で処気化学的に溶解さ せる方法、又は、半等体は極の各別を構成する酸化物半 **等体の一部を光を開射した溶液中で光线気化学的に溶解** か半34体の一部を疳解させる方法がある。また、酸化剤 させる方法がある。

1と母外部の口22とを有する光電価を構成することが できる。すなわち、図10に示す半導体電極2の最内部 の月21及び最外間の月22は、ともに増密色素P2が 吸力した1 国類の酸化物半等体粒子P1のみで構成され ているが、夏内部の囚21中の酸化物半等体粒子P1関 に形成される空隙部分R21の大きさか、最外部の周2 2 中の酸化物半均体粒子P1間に形成される空隙部分R [0085]このような細孔を形成する方法を用いるこ とにより、例えば、図10に示すように、母内部の周2 ここで、この場合にも半均体は極2は3月以上の構成を 22の大きさよりも小さくなるように形成されている。 有していてもよい。

0086

[実施码] 以下、実施例及び比傚例を挙げて本ி明の先 るが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるもので 段極及び色素均感盤太阳な治について更に詳しく説明す

し、更に、この光は極を用いて図3に示した色素増密型 に示した光灯極10と関拗の構成を有する光電極を作毀 太四വ池20と同様の格成を有する5×20mmのスケ [0087] (突焰例1)以下に示す手頭により、図1 一ルの色素増倍型太阳な油を作以した。

ド溶液1と周樹の手頃により、平均粒径が128nmの (函数、アンモニア等)を入れ、所定の反応条件下にお いて、T1を含む化学型の加水分別反応を進行させ、次 コロイド疳供1という)を周辺した。次に、オートクレ 下、PII2という)を含むコロイド溶液(以下、コロ 粒子 (アナターゼ、以下、P198という) を含むコロ **一ブ内における反応条件を変えたこと以外は上記コロイ** イド遊散3という)、 平均粒径か198nmのTiO₂ イド街街(以下、コロイド遊街4という)を慰収した。 [0088] オートクレーブ内に、T1を含む化学園 いで、得られるT102粒子の結晶化を進行させること により、平均粒僅か27 nmのTi02粒子 (アナター せ、以下、P27という)を含むコロイド治故(以下、 Ti02粒子 (アナターゼ、以下、P128という) 査 なお、これらのコロイド溶液1~4に含まれるT10g (チタンアルコキシド) 、イオン交換水、pH網毀剤 合わコロイド始後(以下、コロイド始後2という)、 均粒僅か112nmのT102粒子 (アナターゼ、以

粒子の平均粒産は、光放乱光度計(大塚紅子社段)をも ちいて、レーザー光の臼的光散乱を解析することにより 【0089】次に、コロイド商後1~4のそれぞれに対

の遺質を脳裂し、更に、セルロース系の粘度網盤剤を加 して溶媒希釈や溶媒除去を施すことによりT102粒子 えることにより以下に示すペーストを胸図した。

してP27とP198との質点比をP27:P198= 1:1とじたペースト(以下、ペースト3という)、コ %、以下、ペースト6という)、コロイド溶液4を使用 してP198のみを含むペースト(P198の含有旦; 12貿母%、以下、ペースト7という)、をそれぞれ関 【0090】すなわち、コロイド溶液 1を使用してP2 **以下、ペースト1という)、コロイド治海1及びコロイ** ド箱彼4を使用してP27とP198との質盘比をP2 7:P 1 9 8 = 7:3としたペースト (以下、ペースト 2という)、コロイド溶液 1及びコロイド溶液 4を使用 ロイド溶液 1及びコロイド溶液 3を使用してP27とP 112との質点比をP27:P112=3:7としたペ 一スト(以下、ペースト4という)、コロイド溶液1及 びコロイド溶液3を使用してP27とP112との質凸 ペースト 5 という)、コロイド溶放2を使用してP12 比をP21:P112=1:1としたペースト (以下、 7のみを含むペースト (P27の含有日;12質日%、 8のみを含むペースト (P128の含有色;12質点

0 nm) を形成した過明等極1 (厚さ; 1, 1mm)を [0091] -方、ガラス基板4 (短明専塩性ガラス) 上にフッ素ドープされたSn02芍程膜3(腹厚;70

[0082]そして、ペースト1を母内部の囚21の形 スト3を母外部の囚22の形成に用いた。すなわち、こ のSn02苺塩膜3上に、上述のペースト1をスクリー ン印刷し、次いで乾燥させた。その後、大気中、450 Cの条件がもとで30分間焼成した。更に、ペースト2 及びペーズト3を用いてこのスクリーン印配と焼成とを **均体電極2と同様の構成の半均体電極を形成し、増密色** 成に用い、ペースト2を内部口23の形成に用い、ペー 綴り返すごとにより、Sn02芍亞膜上に図 1に示す半 素を含有していない光穏極を作毀した。

[0093] その後、半導体電極の裏面に色素を以下の ようにして吸むさせた。先ず、増磨色素としてルテニウ ム鍋体 [cis-Di(thiocyanato)-N,N -bis(2,2'-bipyridy -4,4'dicarboxylic acid)-ruthenium(11)] を用い、こ 九のエタノール遊渡 (塩磁色楽の過度; 3×10-4mo 1/1) も関盟した。次に、この溶液に半均体包極を設 **沿し、80℃の過度条件のもとで20時間放应した。こ** た。次に、、開放包圧Vocを向上させるために、ルテニ のアセトニトリル溶液に15分浸液した後、25℃に保 持した窒素気流中において乾燥させ、光鉛値12を完成 ウム猫体吸引後の半導体되極を 4 - tert-ブチルピリジン れにより、、半導体弩値2の内部に増密色素を吸むさせ

[0094]なお、この半等体は極について、受光面の

m、母外部の周22の周厚;4 μmであり、最内部の周 面倒; 10cm²、半等体電極の厚さ; 12μm、 Q内 21内の色素吸着密度; 1.50×10-12mol/c 部の凸21の周母;4μm、内部層23の周母;4μ m3、 位内部の周21内の取化物半導体の比数面接の平

1. 13×10-12mol/cm3. 内部周23内の配化 **物半均体の比較面積の平均值;62m²/g、Ω外部の** c m 3、 最外部の图 2 2 内の散化物半導体の比較価値の **□22内の色菜吸賀密度;1.06×10-12mo1/** 均備:83m2/g、内部周23内の色深吸和密度; 平均值;52m²/Bであった。

色素を吸むさせた後、増密色素を溶出させることが可能 [0095]ここで、各層における色素吸着密度は以下 と表面街が既知の各層を構成する数化物半導体膜に増感 の2つの方法を用いて別定した。1つめの色素吸着密度 の湖定方法は以下の平頭により行った。すなわち、段厚 **資定し、この吸光度とあらかじめ求めた培癌色茶のモル** な所定旦の溶液に没して酸化物半導体膜に吸収した色素 を拾出させた。 いの娼婦色素の培養の吸光スペクトルを た。なお、本免明においては半導体電極は複数の周が損 吸光係数から色素過度を求め、数化物半均体膜の体徴で 除すことにより数化物半導体膜の色素吸む密度を昇出し **凸されて構成されているため、一屆ごとに削り落として** 各乃ごとの色菜吸着密度を昇出した。

[0096] 2つめの色素吸習密度の測定方法は以下の 手頃により行った。すなわち、2次イオン質旦分析計を 用いて、股化物半導体限を通明電極の装面から越装面の **讯協方向にイオンスパッターしながら、殴化物半導体観** T1とRuとの元素比を求め、更にスパッター遊仮を求 で、各囚ごとの色素吸粒密度の分布を囚べた。設化物学 特体限の構成元業と均衡色素の構成元素の遺度比として 【0097】そして、上記の2つの辺定方法を泊宜組み の構成元素と増配色素の構成元素の遺成比を求めるこ めることで、各心ごとの色菜吸茗密度を到定した。 合わせて色素吸む密度を求めた。

で計算し求めた。なお、異なる構造の启を損囚した場合 [0098]また、各層における酸化物半等体の比較面 均体に極の各層を構成する多孔質の酸化物半均体膜を削 り落として粉末としたものを試料とし、ガス吸君測定鞍 ①(Quantachrone社製、「AUTOSOBB」)を用いて쮪某吸 も各口をダイヤモンド砥石などで平面研削し、各젣ごと **街の平均街は以下のように阅定した。すなわち、GD一条** 件で資布(スクリーン印図)して更に舷処理した彼の半 の粉末を回収して阿様に阅定・解析して細孔径分布曲線 沿法によりこの試料に関する等温吸名線を得て、BJH法

【0099】(奥施例2)半導体電極の製造を以下のよ り図1に示した光虹極10及び図3に示した角葉増密型 太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増低 **うにして行ったこと以外は、奥施例 1 と両様の手頭によ** を求め、比表面損の平均債を求めた。

9

部層23の形成に用い、ペースト7を最外部の層22の [0100] すなわち、実施例1において開製したペー スト2を最内部の層21の形成に用い、ペースト3を内 透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の 形成に用いたこと以外は、実施例1と同様手頭により、 半導体電極を形成した。

[0101]なお、この半導体電極について、受光面の 内部の扇21の層厚;4μm、内部層23の層厚;4μ m、最外部の層22の層厚;4μmであり、最内部の層 1.06×10-12mol/cm3、内部層23内の酸化 面積;1.0cm2、半導体電極の厚さ;12μm、最 2 1内の白菜吸着密度;1. 13×10−12mol/c 物半導体の比表面積の平均値;62m2/8、最外部の m.3、最内部の層 2 1 内の酸化物半導体の比表面積の平 c m³、最外部の周22内の酸化物半導体の比表面街の 图2 2内の色柔吸着密度;0.3 6 × 1 0 -12m o 1 / 均值; $62\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 、内部層23内の色素吸着密度; 平均値;20m2/gであった。

[0102] (実施例3) 半導体電極の製造を以下のよ **うにして行ったこと以外は、実施的1と同様の手項によ** り図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型 太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感 型太陽電池を作製した。

スト4を最内部の層21の形成に用い、ペースト6を内 部層23の形成に用い、ペースト6を最外部の層22の 透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の 【0103】すなわち、実施例1において掲製したペー 形成に用いたこと以外は、実施例1と同様手頭により、 半導体電極を形成した。

[0104] なお、この半導体配径について、受光面の 内部の暦21の暦厚;4μm、内部暦23の暦厚;4μ m、最外部の層22の層厚;4μmであり、最内部の層 0.98×10-12mol/cm3、内部層23内の酸化 2] I内の色菜吸着密度;1,20×10-12mol∕c 面横;1.0cm²、半導体電極の厚さ;12μm、最 m.j、最内部の層21内の取化物半導体の比表面接の平 物半導体の比表面積の平均值;54m2/g、最外部の cm3、最外部の贈22内の数化物半導体の比赛面積の 層22内の色素吸着密度;0, $42 imes10^{-12}$ mo1/均值; $66 \, \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 、内部周23内の色菜吸增密度; 平均値;23m2/8であった。

[0105] (実施例4) 実施例において凋製したコロ 1 ド帝後1に8賢量%のポリエチレングリコール (平均分 子母;20000)を添加したスラリー(以下、スラリー1と いう)を調製した。同様に、コロイド溶液1に25質量% −ルを添加したスラリー(以下、スラリー3という)を スラリー2という)と、40質量%のポリエチレングリコ のポリエチレングリコールを添加したスラリー(以下、

の形成に用いるとともに、スラリー3を最外部の層22 部の層21を形成した。次に、スラリー2を内部層23 電極1上に塗布し、乾燥させた後に450℃で焼成し最内 [0106]そして、スラリー1をパーコート法で透明 の形成に用いて最内部の層21の形成と同様の手順によ り、内部層23と最外部の層22とを形成した。

[0107] そして、実施例1と同様の手頃により、送 明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半 um、最外部の層22の層厚;4 μmであり、最内部の 最内部の層21の層厚;4 mm、内部層23の層厚;4 ${
m m}^3$ 、内部層 $2\,3\,$ の色菜吸着密度; $1.\,\,0\,2 imes 1\,0^{-1}{
m S}_{
m m}$ 51%、内部層23の空隙率;54%、最外部の層22 **導体電極を形成した。なお、この半導体電極について、** o 1 / c m³、最外部の層 2 2 の色素吸着密度; 0.9 受光面の面視;1.0cm²、半導体電極の厚さ;12μm、 ■21の色素吸着密度;1.15×10-12mol/c 5×10-12mol/cm3、最内部の層21の空隙率 の空隙率;60%であった。

ロイド溶液1とコロイド溶液4を使用してP27:p19 下、スラリー4という)を開製した。同様にして、上記 のコロイド溶液に25質量%のポリエチレングリコールを 添加したスラリー(以下、スラリー5という)と、40質 量%のポリエチレングリコールを添加したスラリー (以 8 = 5:5とした浴液に8質量%のポリエチレングリコ [0108] (奥施例5) 実施例において関製したコ -- ル (平均分子量;20000) を添加したスラリー(以 下、スラリー6という)を開製した。

[0108] そして、スラリー4をパーコート法で透明 部の層21を形成した。次に、スラリー5を内部層23 の形成に用いるとともに、スラリー6を最外部の暦22 電優1上に塗布し、乾燥させた後に450℃で焼成し最内 の形成に用いて最内部の層21の形成と同様の手顔によ り、内部側23と最外部の周22とを形成した。

[0110]そして、実施例1と同様の手頭により、透 um、最外部の層22の層厚;4 μmであり、最内部の m³、内部層23の色茶吸着密度; 0.88×10-12m 明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半 最内部の層21の層厚;4μm、内部層23の層厚;4 10-18mol/cml、最内部の層21の空線率;56 **省、内部層23の空隙率;58%、最外部の層22の空** 等体電極を形成した。なお、この半導体電極について、 暦21の色菜吸着密度;1.08×10-12mol∕c 受光面の面換; $1.0\,\mathrm{cm}^2$ 、半導体電極の厚さ; $12\,\mu\mathrm{m}$ 、 ol/cm³、最外部の層の色菜吸着密度;0.72× 頃年;63%であった。

一コート法で透明電極1上に盛布し、乾燥させた後に45 一3を最外部の層22の形成に用いて最内部の層21の (実施例6) 奥施例4において調製したスラリー1をパ 0℃で焼成し最内部の聞21を形成した。次に、スラリ 形成と同様の手頃により最外部の周22を形成した。

[0111] そじて、実施例1と同様の手頭により、透 明電極1上に図10ビ示した半導体電極2と同様の構成 の半導体電極を形成した。なお、この半導体電極につい て、受光面の面積;1.0cm²、半導体電極の厚き;8 μ m、最内部の層字1の層厚;4 μm、最外部の層22の 1. 15×10-12mol/cm3、最外部の層22の色 菜吸着密度;0.95×10-12mol/cm3、最内部 閏厚;4 μmであり、最内部の周21の色素吸着密度; の届21の空隙率;51%、最外部の周22の空隙率; 60%であった。

[0112] (実施例7) 実施例5において調製したス ラリーもをパーコート法で透明電極1上に塗布し、乾燥 次に、スラリー6を最外部の層22の形成に用いて最内 部の層21の形成と同様の手頭により最外部の層22を させた後に450℃で焼成し最内部の層21を形成した。

[0113]そじて、実施例1と同様の手順により、透 羽電優1上に図8に示した半導体電極2と同様の構成の て、受光面の面積;1.0cm2、半導体電極の厚き;8 μ m、最内部の層21の層厚;4 μm、最外部の層22の 1. 0 8×10-12mol/cm3、最外部の周の色素吸 智密度;0.72×10-12mol/cm3、最内部の層 210空隙率;56%、最外部の層220空隙率;63 間厚;4 μmであり、最内部の層21の色素吸着密度; 半導体電極を形成した。なお、この半導体電極につい %であった。

一スト1のみを用いて1つの題のみからなる半導体電極 の色素吸着密度;1.50×10-12mol/cm³、層 を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光 電極及び色素増密型太陽電池を作製した。なお、この場 合、ペースト1の透明電極1上への印刷、乾燥、焼成は (受光面の面積; 1:0 cm²、層厚;12 μm、層内 内の酸化物半導体の比衷面積の平均値;82m2/g) 3回繰り返すことにより行った。

増密度;1. 13×10-12mol/cm3、 層内の酸化 のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極(受光面 たこと以外は、実施例1と同様の手頭により光電極及び 物半導体の比表面積の平均値; $6\,2\,\mathrm{m}^2/\,\mathrm{g}$)を作製し 色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、ベー スト2の透明電極1上への印刷、乾燥、焼成は3回繰り の面積; 1.0 cm²、層厚; 12 μm、層内の色素吸 返すことにより行った。

[0116] (比較例3) 半導体電極の製造を以下のよ **うにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手頂によ**

スト7を最内部の層21の形成に用い、ペースト3を内 [0117] すなわち、実施例1において調製したペー

(12)

形成した。

[0114] (比較例1)実施例1において開製した人

[0115] (比較例2) 実施例1に用いたペースト2

り光電極及び台茶増感型太陽電池を作製した。

節層23の形成に用い、ペースト2を最外部の層22の 🕫

透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の 形成に用いたこと以外は、実施例1と同様手順により、

[0118] なお、この半導体電極について、受光面の 半導体電極を形成した。

内部の層21の層厚;4 μm、内部層23の層厚;4 μ m、最外部の暦22の周厚;4μmであり、最内部の周 1.06×10-12mol/cm3 内部層23内の酸化 面積; 1.0 cm²、半導体電極の厚さ; 12 μm、最 物半導体の比表面積の平均值; $52\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 、最外部の 21内の色葉吸着密度;0.36×10−12mol/c m.3、最内部の層21内の散化物半導体の比表面損の平 cm³、最外部の周22内の酸化物半導体の比表面損の 層22内の色柔吸着密度; $1.~13 imes10^{-12}$ mo1/均值;20m2/g、内部層23内の色素吸着密度; 平均値;62m²/Bであった。

からなる半導体電極(受光面の面偵;1.0cm²、半導体 と同様の手順により光亀極及び色素増感型太陽亀池を作 製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上へ また、この半導体電極について、半導体電極の酸化物半 **穐極の厚き;12μm)を作製したこと以外は、実施例1** [0119] (比較例4) 実施例4に用いたスラリー1 のみを用いて実施的4と同様の手頃により1つの層のみ **専体膜からなる層の色素吸着密度;1. 15×10-12** の堂布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。 mol/cmJ、空隙本;51%であった。

からなる半導体電極(受光面の面損;1.0cm²、半導体 と同様の手順により光亀極及び色素増密型太陽亀池を作 製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上へ **穐極の厚さ;12μm)を作製したこと以外は、実施例1** また、この半導体電極について、半導体電極の酸化物半 のみを用いて実施例4と同様の手頭により1つの層のみ [0120] (比較例5)実施例5に用いたスラリー4 導体膜からなる層の色菜吸着密度;1.08×10-12 の黛布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。 mo1/cm3、空隙率;56%であった。

からなる半導体電極 (受光面の面積;1.0cm2、半導体 と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽亀池を作 製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上へ 電極の厚さ;8 μm)を作製したこと以外は、実施例 1 また、この半導体電極について、半導体電極の酸化物半 [0121] (比較例6) 実施例4に用いたスラリー1 のみを用いて実施例4と同様の手順により1つの層のみ の盛布、乾燥、焼成は2回繰り返すことにより行った。 **尊体膜からなる層の色素吸着密度;1. 15×10-12** mo1/cm3、空隙率;51%であった。

からなる半導体電極(受光面の面積;1.0cm2、半導体 と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作 電極の厚さ;8 μm)を作製したこと以外は、実施例1 [0122] (比較例7) 実施例5に用いたスラリー4 のみを用いて実施例4と同様の手扇により1つの周のみ

lenozer-zaaziul bi

3

以した。なお、この場合、スラリー4の透明電極1上へ また、この半導体電極について、半導体電極の散化物半 **尊体限からなる層の色茶吸着密度; 1: 0 8 × 1 0 - 12** の盛布、乾燥、焼成は2回繰り返すことにより行った。 mol/cmj、空隙率;56%であった。

皮瓶例1~実施例7、比較例1~比較例7の色素増感型 太陽電池のエネルギー変換効率のを選定した。電池特性 【0123】 【電池特性試験】電池特性試験を行ない、 試験は、ソーラーシミュレータ(ワコム製、商品名

M-1. 5) を通したキセノンランプから 100mW/ 「WXS-85-H型」)を用い、AMフィルター

Vテスターを用いて電流ー電圧特性を別定し、溺れ電流 [0124] 奥施例1~奥施例7、比較例1~比較例7 の各色菜塩磨型太陽電池について得られた電池特性試製 観流 (Isc/mA·cm-2)、曲線因子 (f.f.) 及び (I/mA·cm-²)、配放配圧 (Noc/N)、短格 *cm2の疑似太陽光を開射することにより行った。I-エネルギー変換効率 (n/%) を求めた。 の結果を扱 1 に示す。

5	
7	=
5	睋
_	=
	Š
ā	ī

	¥	8 >	=	1 1 0.0V	2
	/四A·cm_1	^		/mA·cm-1	*
光斯第二	14.7	11.0	69.0	0.36	7.20
東海田2	14.5	21.0	0.70	0.30	7.31
知施例3	14.8	0.70	89.0	07.0	7.04
突盾的4	14.2	0.71	99.0	8.0 8.0	6.85
爽施例 6	14.1	0.72	0.70	0.28	7.10
灾临例6	13.5	0.71	0.72	0.30	6.91
寅瓶例7	13.6	0.72	21.0	0.27	7.03
比较例1	11.7	0.67	29.0	0.56	4.86
比较例2	12.8	0.69	0.62	0.48	5.48
比欧例3	12.8	0.68	0.63	0.50	5.48
比较例4	11.3	0.67	0.62	0.67	4.70
比较例5	11.7	0.68	0.64	0.54	5.10
比较例6	10.3	0.69	0.65	0.49	4.60
比较例7	10.8	0.69	0.66	0.48	-88

[0126] 扱1に示した結果から明らかなように、奥 色菜増密型太陽電池のエネルギー変換効率カよりも高い **首例 1 ~安施例 7 の色素増密型太陽電池のエネルギー変** 政治率ヵは、それぞれに対応する比較例1~比較例7の 首を示すことが確認された。 [0127]

優れた光電変換効率を有する光電極を構成することがで きる。また、この光覚値を用いることにより、優れたエ トルギー変換効率を有する色柔増密型太陽電池を構成す |発明の効果| 以上説明したように、本発明によれば、 ることがたなる。

(図画の簡単な説明)

【図1】本発明の光電極の好適な一実施形態を示す模式 低価図である。

[図3] 図1に示した光電優を備えた色素増略型太陽電 他を示す模式断面図である。 習である。

【図4】図1に示した光亀径の半導体電極の内部構造の 也の形信を示す模式断回図である。 【図5】図1に示した光亀径の半導体電極の内部構造の

【図6】図1に示した光鶴極の半導体電極の内部構造の 【図7】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の 更に他の形態を示す模式断面図である。 **更に他の形態を示す模式断面図である。**

(図4)

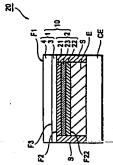
【図8】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の 【図9】図1に示した光電幅の他の実施形態を示す模式 更に他の形態を示す模式斯面図である。 更に他の形態を示す模式断面図である。

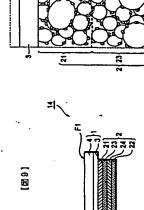
【図10】図1に示した光電磁の半導体電極の内部構造 の更に他の形態を示す模式斯面図である。 西回図である。

色菜堪密型太陽電池、21…最内部の層、22…最外部 1…站均县6位、2…牛等休息位、3…站均等高级、4… 基板、10,11,12,13,14···光電極,20··· の層、63…内部層、100…光馬極10の部分領域、 (符号の説明)

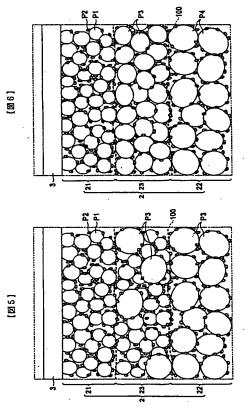
1…配化物半等体粒子、P-2…增感色案、P-3…散化物 ·铸体粒子、P4… 配化物半等体粒子、R21, R22 CE…対極、E…難解質、F1,F2,F3,…受光 面、F22…半導体電極2の裏面、L10…入射光、 …舊孔 (空間) 部分、S…スペーサー。 [図2] 図1に示した領域100の部分の模式拡大断面 **

(図2) [四1] (883)









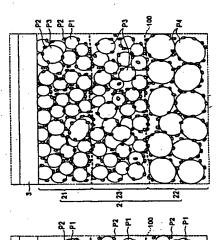
2 4 2 8

[図10]

(18)

[⊠8]

[图7]



フロントページの祝命

月ケ瀬 あずさ	爱知県愛知郡長久手町大字長歌字横道41番	地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)免明者		

1 1 1	爱知県刈谷市朝日町2丁目1番地	ン精機株式会社内	
###G			4000

アイジ